УДК 543.87 : 54.381

ИОДИД ВИСМУТА (III) В АНАЛИЗЕ АЛКИЛФЕНОЛЬНЫХ ПРИСАДОК К НЕФТЕПРОДУКТАМ

О.И. Пугачева, Л.Н. Бугерко, Э.П. Суровой, В.М. Пугачев

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
E-mail: epsur@kemsu.ru

Изучена возможность применения насыщенного спиртового раствора иодида висмута в анализе алкилфенольных присадок к моторным маслам марок (М-8В$_1$, М-8В$_2$, М-10Г$_2$к, М5з/10Г) и к ружейным смазкам марок (РЖ, РЖ10, РЖУ). Тонкослойные хроматограммы, детектированные насыщенным спиртовым раствором иодида висмута, имеют более широкий спектральный диапазон окрашивания и контрастность по сравнению с хроматограммами, детектированными в парах йода. При этом значительно (более трех лет) увеличивается срок хранения детектированных хроматограмм. Методами тонкослойной хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии изучено взаимодействие иодида висмута с фенолом и установлено образование нового продукта реакции.

Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) широко применяется при исследовании нефтепродуктов (НП), благодаря его простоте, экономичности и эффективности. Этот метод используется в судебно-медицинской и криминалистической экспертизе как для установления следов НП на предметах-носителях, так и для решения вопроса об их родовой (видовой) принадлежности [1]. Разработка новых методик, поиск более удобных и доступных реагентов лежат в плоскости повышения информативности и чувствительности метода.

Иодид висмута (III) – далее просто иодид висмута – один из перспективных реагентов, который давно и успешно используют в химическом анализе [2–4], в качестве компонентов фото- и терморегистрирующих средств регистрации информации, передаваемой оптическим и тепловым путем [5–13]. Например, реактивы, приготовленные на основе иодида висмута, традиционно используют при открытии алкалоидов (реактив Драгендорфа [2] и др.). Иодид висмута – реагент малоспецифический и дает хорошую цветную реакцию при взаимодействии с различными органическими веществами [3], в том числе и со многими нефтепродуктами.

В настоящей работе при исследовании качественного группового состава моторных масел и смазок методом ТСХ для детектирования зон проявленных хроматограмм использовались спиртовые растворы иодида висмута [4].

По традиционной методике [14] было проведено определение структурно-группового состава некоторых моторных масел различных марок (М-8В$_1$, М-8В$_2$, М-10Г$_2$к, М5з/10Г) и ружейных смазок марок (РЖ, РЖ10, РЖУ) при следующих условиях:

- хроматографические пластины «Силуфол» размером 15×15 см;
- система растворителей октан-бензол 5:1;
- исследуемые нефтепродукты разбавляли гексаном в соотношении 1:2;
- образцы наносили на пластину микрошприцем, объем пробы – 30 мкл;
- длина пробега элюента 10 см.

Далее детектирование зон параллельно проявленных хроматограмм проводили: 1) в УФ-лучах лампы ОЛД-41; 2) в парах йода; 3) нанесением насыщенного спиртового раствора иодида висмута при помощи пульверизатора. Установлено, что способ детектирования путем нанесения насыщенного спиртового раствора иодида висмута при помощи пульверизатора более технологичен и менее опасен, чем обработка хроматограмм в парах йода и в УФ-лучах лампы ОЛД-41.

Хроматографическая картина, полученная при нанесении спиртового раствора иодида висмута, в целом довольно близка к той, что получается при обработке хроматограмм в парах йода. Выявляются все зоны, что и при действии йода, но они более

разнообразны по цвету – наблюдаются не только желто-коричневые тона, но и ярко-оранжевые и даже розоватые. Кроме того, эти зоны имеют более четкие очертания. Важным является и то обстоятельство, что полученная цветная картина сохраняется очень долго. В нашем распоряжении имеются хроматограммы трехлетней давности, практически не потерявшие первоначального качества, в то время как хроматографическая картина, детектированная парами йода, теряет окраску (отцветает) в течение несколько дней.

На рис. 1, в качестве примера, схематически изображены хроматографические картины для моторного масла марки (М-8B_1), получающиеся при детектировании в УФ-лучах, парах йода и путем распыления насыщенного спиртового раствора иодида висмута. Зоны, люминесцирующие в УФ-лучах, геометрически совпадают с областями окрашивания в обоих случаях.

Зоны 1–3, окрашенные в парах йода (а), имеют разные оттенки коричневого цвета. При детектировании раствором иодида висмута (б) оранжевый цвет имеет зона 1, оранжево-коричневый – зона 2, розовато-оранжевый – зона 3.

Область 4, соответствующая насыщенным углеводородам (Rf=0,8...0,9), не люминесцирует и не окрашивается в обоих случаях и видна как более светлое пятно на фоновой окраске хроматограммы.

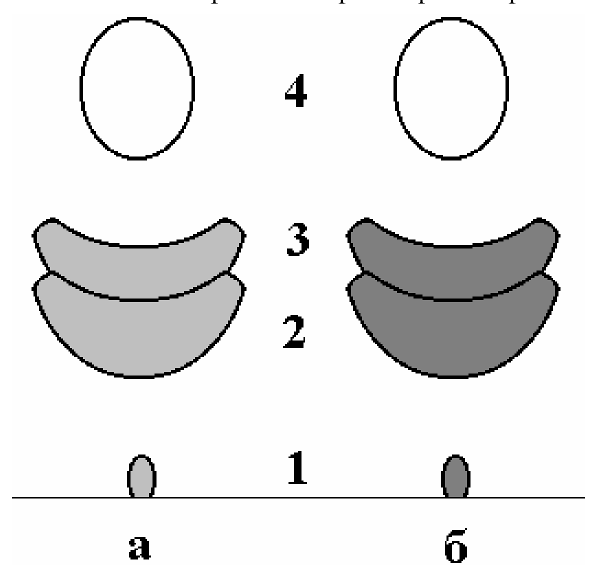


Рис. 1. *Хроматограммы моторного масла марки М-8B_1, детектированные: а) в УФ-лучах и парах йода; б) спиртовым раствором иодида висмута*

В результате сопоставления хроматографических картин, полученных традиционными способами и после обработки спиртовым раствором иодида висмута, можно отметить, что иодид висмута наиболее интенсивно окрашивает зоны расположения групп углеводородов, обладающих способностью люминесцировать. К таким углеводородам относятся ароматические, полиароматические и гибридные структуры. В зависимости от характера структуры и степени цикличности эти группы углеводородов располагаются на хроматографической пластине в области значений Rf от 0,2 до 0,5. Кроме того, раствор иодида висмута в спирте интенсивно окрасил факелообразную зону в области значений Rf от 0 до 0,05. Это область Rf, в которой располагаются многие присадки при указанных условиях проведения хроматографического анализа.

Очевидно, что наблюдаемая окраска хроматографической пластины является результатом сложного взаимодействия раствора иодида висмута в спирте с многочисленными компонентами исследуемых нефтепродуктов и такую реакцию затруднительно использовать в целях идентификации конкретных ингредиентов нефтепродуктов. Однако полученные результаты позволяют предположить, что раствор иодида висмута в спирте можно использовать для детектирования в анализе более узких групп веществ, например, присадок в моторных маслах и ружейных смазках.

В настоящей работе применили насыщенный раствор иодида висмута в спирте для обнаружения алкилфенольных присадок содержащихся в моторном масле марки М-8В1. Исследование было проведено методом ТСХ по методике [15] при следующих условиях:

- хроматографические пластины «Силуфол» размером 20×20 см;
- отделение присадок от углеводородной части моторного масла проведено на хроматографической пластине с помощью гексана;
- после удаления углеводородной части обрезанием пластины,
- хроматографирование присадок осуществляли в противоположную сторону;
- система растворителей бензол-этилацетат 9:1;
- исследуемое моторное масло разбавляли гексаном в соотношении 1:2;
- образцы наносили на пластину микрошприцем, объем пробы – 50 мкл;
- длина пробега элюента 10 см.

Детектирование параллельно проявленных хроматограмм проводили 0,1 % водным раствором соли «прочная синяя В» (согласно указанной в [15] методике) и насыщенным раствором иодида висмута в спирте.

Алкилфенольные присадки при обработке водным раствором соли «прочная синяя В» проявились в виде двух зон желто-коричневого цвета с Rf, равным 0,7 и 0,9 (рис. 2). При нанесении раствора иодида висмута в спирте выявляются также две зоны с теми же значениями Rf, окрашенные в оранжевый цвет, но с более четкими контурами. Таким образом, раствор иодида висмута в спирте может быть использован для детектирования алкилфенольных присадок.

Для выяснения возможности применения насыщенного раствора иодида висмута в спирте выявления фенола, который используется в качестве одного из основных компонентов при изготовле-

нии присадок, дополнительно изучили взаимодействие иодида висмута с фенолом методами ТСХ при различных условиях и ИК-спектроскопии.

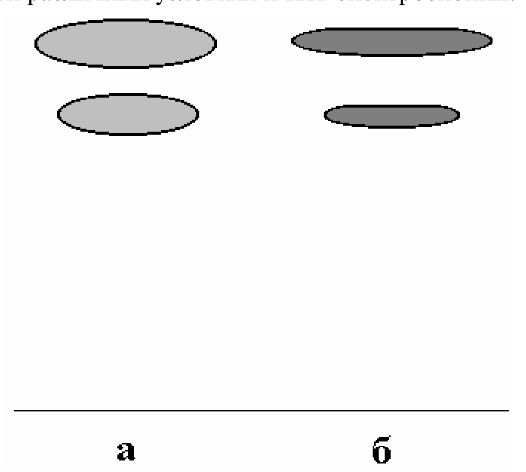


Рис. 2. Хроматограммы алкилфенольных присадок моторного масла М-8В$_1$, в строку детектированные: а) 0,1 % водным раствором соли «прочная синяя В»; б) раствором иодида висмута в спирте

На стартовую линию пластинок «Силуфол» наносили параллельно растворы иодида висмута в спирте, фенола и их смеси. При элюировании этанолом смесь иодида висмута с фенолом дает хроматографическую картину, отличающуюся от хроматографических картин исходных компонентов присутствием зоны оранжевого цвета в области Rf=0,8 (рис. 3).

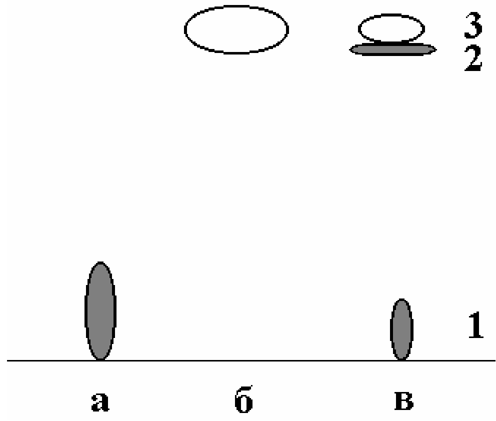


Рис. 3. Хроматограммы (элюент этанол) иодида висмута (а), фенола (б) и их смеси (в). Факелообразные зоны 1 на старте оранжево-красного цвета соответствуют иодиду висмута. Узкая зона 2 оранжевого цвета соответствует продукту взаимодействия иодида висмута с фенолом. Зоны 3, люминесцирующие голубым цветом, соответствуют фенолу

При элюировании уксусным ангидридом на хроматографической картине смеси также появляется одна новая зона оранжевого цвета в области Rf=0,7. Таким образом, установлено, что в спиртовом растворе происходит взаимодействие иодида висмута и фенола с образованием нового вещества, и это вещество проявляется хроматографически как однородное (рис. 4).

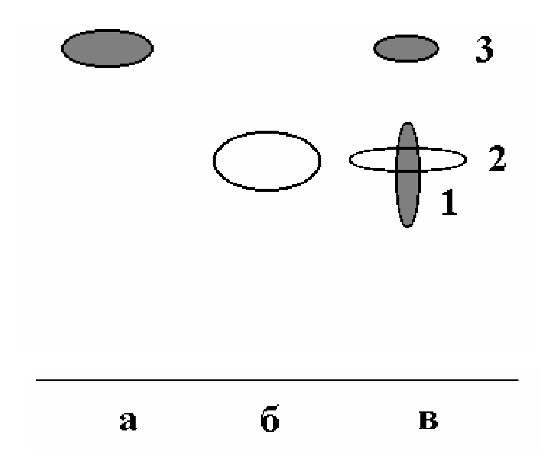


Рис. 4. Хроматограммы (элюент уксусный ангидрид) иодида висмута (а), фенола (б) и их смеси (в). Вытянутая зона 1 оранжевого цвета – продукт взаимодействия иодида висмута с фенолом, зоны 2, люминесцирующие голубым цветом, соответствуют фенолу, зоны 3 оранжево-красного цвета соответствуют иодиду висмута

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-801» в режиме пропускания в спектральном диапазоне от 550 до 5500 см$^{-1}$ при разрешении 4 см$^{-1}$, числе сканирований 16. Приготовление проб для записи спектров осуществляли методом таблетирования с прокаленным бромистым калием. Были записаны спектры для иодида висмута, фенола и их смеси, полученной растиранием в агатовой ступке.

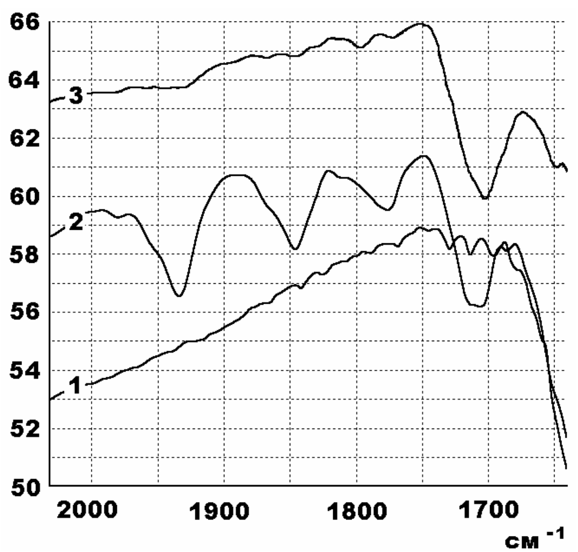


Рис. 5 ИК-спектры иодида висмута (1), фенола (2) и их смеси (3), полученной растиранием в ступке

При сравнении спектров было установлено, что и в этих условиях (растирание в ступке с бромидом калия) имеет место взаимодействие иодида висмута с фенолом. Это взаимодействие, в частности, проявляется в ИК-спектрах в виде изменения общей картины полос поглощения, являющихся обертонами и составными частотами внеплоскостных деформационных колебаний С-Н бензольного кольца в области 1650...2000 см$^{-1}$ [16, 17].

Выводы

Растворы иодида висмута в спирте эффективны при окрашивании тонкослойных хроматограмм при исследовании нефтепродуктов. При этом хроматографическая картина более богата по цвету и более контрастна, чем при использовании паров йода. Растворы иодида висмута наиболее интенсивно окрашивают зоны расположения групп углеводородов, обладающих способностью люминесцировать. Кроме того, хроматограммы не теряют качества в течение очень длительного времени (как минимум, 3 года). Растворы иодида висмута в спирте можно применять для детектирования алкилфенольных присадок при анализе моторных масел и оружейных смазок методом ТСХ.

Изучение закономерностей взаимодействия иодида висмута с фенолом как одним из основных компонентов при изготовлении присадок показало, что в спиртовом растворе происходит образование нового окрашенного вещества. Образующееся вещество проявляется хроматографически как однородное. Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах также свидетельствуют о взаимодействии иодида висмута с фенолом при растирании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотаревская И.А., Киселева В.А. Экспертная практика и новые методы исследования. – М.: ВНИИСЭ, 1979. – № 11. – 20 с.
2. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. – Киев: Выща школа, 1989. – 447 с.
3. Швайкова М.Д. Судебная химия. – М.: Медгиз, 1959. – 532 с.
4. Пугачева О.И., Бугерко Л.Н., Суровой Э.П., Пугачев В.М. Применение иодида висмута (III) в анализе нефтепродуктов // Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9): Труды IX Междунар. конф. – Кемерово, 2004. – Т. 2. – С. 234–236.
5. А.с. 622695 СССР. МКИ B41M 5/00. Термографический материал / М.А. Шустов, В.К. Журавлев, Д.Г. Кулагин // Открытия. Изобретения. – 1978. – № 33.
6. А.с. 956314 СССР. МКИ B41M 5/00. Термографический материал / М.А. Шустов, В.К. Журавлев, Д.Г. Кулагин // Открытия. Изобретения. – 1982. – № 33.
7. А.с. 1057313 СССР. МКИ B41M 5/00, 5/18. Термографический материал / М.А. Шустов, С.В. Ботько, Э.П. Суровой // Открытия. Изобретения. – 1983. – № 44.
8. А.с. 1225465 СССР. МКИ H05K 3/00, 3/02. Способ получения рисунка проводников / М.А. Шустов, Э.П. Суровой, А.В. Кравцов // Опубл. 15.12.85 г.
9. А.с. 1235093 СССР. МКИ B41M 5/00. Способ термографической записи / М.А. Шустов, Т.Г. Бобина, Э.П. Суровой // Опубл. 01.02.86 г.
10. А.с. 1268437 СССР. МКИ B41M 5/00. Термографический материал / М.А. Шустов, Э.П. Суровой, А.В. Кравцов // Открытия. Изобретения. – 1986. – № 41.
11. Шустов М.А., Суровой Э.П., Зингер Г.В. Термографическая запись информации на йодидах тяжёлых металлов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. – 1982. – Т. 27. – № 6. – С. 447–449.
12. Шустов М.А., Суровой Э.П., Кравцов А.В. Новые материалы для термографического копирования // Полиграфия. – 1984. – № 1. – С. 34–35.
13. Шустов М.А., Суровой Э.П. Фоторегистрирующие среды на основе галогенидов тяжелых металлов // Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр. – 1985. – Т. 30. – № 2. – С. 144–146.
14. Золотаревская И.А., Карабач М.Л., Киселева В.А., Шевырева Е.В., Павилова Г.В., Салимов А.А., Терехова Г.А., Мелюшко Т.Г., Гутманас Я.С., Татолис В.К., Барон Л.Б., Исламов Т.Х., Горчаков В.С., Попелковская М.В., Армольник Э.Р. Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов. – М.: ВНИИСЭ, 1989. – № 2. – 178 с.
15. Киселева В.А., Камаев А.В. Возможности метода тонкослойной хроматографии в исследованиях моторных масел // Экспертная практика. – М.: МВД СССР ВНКЦ, 1990. – № 30. – С. 65–68.
16. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. – М.: Иностр. лит-ра, 1961. — 110 с.
17. Young C.W., Du Vall R.B., Wrighi N. Reproduced with permission of American Chemical Society // Anal. Chem. – 1951. – V. 23. – P. 709–717.